

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА КАТАЛИТИЧНИ
МАТЕРИАЛИ ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА ЛЕТЛИВИ
ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Справка за научните приноси

НА ГЛ. АС. Д-Р ИНЖ. ПЕТЯ ЦВЕТАНОВА ПЕТРОВА

лаб. Катализ за енергия и опазване на околната среда

Институт по катализ

Българска Академия на Науките

за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „Доцент“ по област на висше образование „4. Природни науки, математика и информатика“, професионално направление „4.2.Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“ (01.05.16), тематично направление „Синтез и охарактеризиране на каталитични материали за обезвреждане на летливи органични съединения“ в Институт по катализ – БАН, София, обявен в Държавен вестник бр. 55 , стр. 37 от 27. 06. 2023 г.

СОФИЯ, 2023

За конкурса са представени **25 научни труда** от общо 47, както следва: **20 бр.** научни публикации издадени в международни реферирани издания с импакт-фактор и **5 бр.** публикации, които не са реферирани и индексирани в световната система за реферирание и индексирание . Трудовете са цитирани 240 пъти без автоцитати на всички автори. Индексът на Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикувани трудове, включени в базата данни на ISI е 14 (Scopus) и 10 (Web of Science) .

Хабилитационната справка включва 10 научни публикации (*публикации от B1 до B10*), като еквивалентен брой статии за хабилитационен труд, тематично обединяващи разработването и охарактеризирането на нови ефективни каталитични материали за обезвреждане на летливи органични съединения (ЛОС).

Справката от основните научни приноси на изследователската работа извън хабилитационния труд е направена върху 15 научни публикации (*публикации от Г1 до Г15*), които представят оценка на каталитичните свойства на материали изследвани в реакциите на пълно окисление на пропен и бензен, циклизация на 1,4-бутандиол, редукция на азотни оксиди с въглероден оксид и селективно окисление на въглероден оксид в присъствието на водород.

Всички публикации, които са подадени за участие в конкурса, са в областта на екологичния катализ и по-конкретно към синтез, охарактеризиране и подбор на каталитични материали за очистване на въздуха от летливи органични съединения и други замърсители. Научният ми интерес е насочен към опазването на околната среда, което включва получаването и охарактеризирането на наноразмерни златни катализатори за пълно окисление на въглеводороди и редукция на NO с CO, селективно окисление на CO в излишък от водород и откриване на връзката между структура и каталитична активност на хетерогенни катализатори за опазване на околната среда.

Научните резултати от представените трудове са обобщени в направленията:

- Синтез и подбор на наноразмерни катализатори за очистване на ЛОС
- Дизайн на нови хетерогенни катализатори за получаване на чист водород чрез селективно окисление на CO в присъствие на водород
- Редукция на NO с CO
- Катализатори за получаване на противотуморни препарати

Цитираните статии са обозначени с индексите „B“ и „Г“ спрямо критериите за изготвяне на подробната справка . По показател „B“ са представени научните публикации, участващи в конкурса като еквивалентен брой статии за хабилитационен труд . Публикации участващи в конкурса по група от показатели Г, отговарят на статиите, които не са включени в хабилитационния труд. Използваните научни трудове не са представяни в други конкурси за заемане на академични длъжности и придобиване на научни степени.

СЪДЪРЖАНИЕ

1. Въведение.....	4
2. Хабилизационна справка като еквивалентен брой статии за хабилизационен труд, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus) – ПОКАЗАТЕЛ В	
2.1. <i>Разработване и изследване на наноразмерни златни катализатори на основата на CeO_2 модифициран с Co_3O_4 за пълно окисление на ЛОС.....</i>	6
2.2. <i>Синтез и охарактеризиране на смесени оксидни композити на основата на Co_3O_4, модифициран с различни количества CeO_2 за пълно окисление на ЛОС.....</i>	8
2.3. <i>Получаване и охарактеризиране на нов тип носители на наноразмерни златни катализатори за обезвреждане на ЛОС.....</i>	9
3. Авторска справка на научните публикации в издания, които са реферирани и индексирани в (Web of Science и Scopus), извън хабилизационния труд – ПОКАЗАТЕЛ Г	
3.1. <i>Оценка на каталитичната активност на моно и биметални катализатори за циклизация на алкохоли и окисление на пропен и бензен.....</i>	10
3.2. <i>Катализатори за селективно окисление на CO в излишък от водород и редукция на NO с CO.....</i>	13
4. Обобщени приноси	16
5. Насоки за бъдеща научно-изследователска работа.....	17
6. Научни публикации	
6.1 „В“ – Научни публикации включени в хабилизационната справка.....	17
6.2 „Г“ – Научни публикации извън хабилизационната справка.....	19

1. Въведение

Терминът летливи органични съединения (ЛОС) се отнася до широка гама от въглерод-съдържащи химични вещества. При стайна температура ЛОС обикновено са течни или твърди и имат високо налягане на парите, което означава, че лесно се изпаряват. През последните години се обръща все по-голямо внимание на ЛОС като причина за сериозни екологични проблеми, свързани с глобалното замърсяване на въздуха и опасността за здравето на хората. Те се срещат в атмосферата, при растежа на растителността и дейността на почвата, както и при изгарянето на биомаса. Значителна част от натрупването на ЛОС в околната среда идва от изкуствени източници; като емисии от фабрики или промишлени процеси, включително химически, енергийни и фармацевтични заводи, бензиностанции, рафиниране на петрол, печат, производство на обувки, преработка на храни, автомобили и производство на мебели и текстил. В допълнение, ЛОС са най-разпространените и вредни химически замърсители във въздуха в затворени помещения. Повтарящото се и дългосрочно излагане на ниски концентрационни нива на ЛОС води до сериозни здравословни проблеми. Например, формалдехидът е често срещан замърсител на въздуха в затворени помещения. Той не само причинява рак, но като представител от групата на летливите органични съединения, подобно на азотните оксиди (NOx) и въглеродния оксид (CO) се явява и основен прекурсор на озона (O₃). От друга страна сред ароматните въглеводороди с токсични и често канцерогенни ефекти бензенът намира широко приложение като разтворител и важен междинен продукт в химическата промишленост. За разлика от другите замърсители на въздуха като толуен и ксилен, той притежава изключително стабилна молекула, която много по-трудно се окислява, което дава основание процесът на каталитично окисление на бензен да се използва като моделна реакция при изучаването на методите за намаляване на ЛОС.

От различните методи за намаляване на ЛОС, такива като нискотемпературна кондензация, адсорбция, абсорбция, биохимично разграждане и други е установено, че каталитичното окисление е сред най-ефективните и екологични начини за контрол на намаляване на ЛОС. Като най-обещаващи материали за пълно окисляване на ЛОС са познати два основни вида катализатори - метални оксиди (масивни или нанесени) и благородни метали нанесени върху носител. Основните недостатъци на първия вид катализатори са сравнително ниската ефективност и относително краткия срок на експлоатация. Основните недостатъци на втория вид катализатори са високата им цена и по-сложната процедура при получаването им.

Много усилия са насочени към намирането на икономически по-достъпни оксиди на преходни метали и тяхното получаване, характеризирани и активност при пълно окисление на ЛОС. Типични метални оксиди, използвани в екологичния катализ, са оксидите на преходните метали - MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, TiO₂, ZrO₂ и CuO. Те могат да се използват директно като катализатори или като активни компоненти, нанесени върху подходящи носители. Съществуват три вида кобалтови оксиди: Co₃O₄ (шпинелна структура), CoO (скална структура) и Co₂O₃ (хексагонална структура). Сред тях Co₃O₄ се счита за най-активен и широко разпространен катализатор за окисление на CO и ЛОС при ниски температури. Той притежава висока редуцируемост, изобилие от свободни кислородни вакансии, осигуряващи активни повърхностни кислородни форми и уникални текстурни характеристики. Установено е, че активността на

кобалтовите катализатори често е много близка до тази на скъпите благородни метали. Освен това те притежават ниска цена, химическа и термодинамична стабилност в сравнение с други катализатори на основата на преходните метални оксиди.

Различен е случаят, когато за каталитични реакции се използват оксиди на редкоземните елементи и по-специално нетоксичния цериев диоксид, който често участва като компонент и промотор в катализатори за окислителни реакции, но рядко се употребява самостоятелно в окислението на летливи органични съединения. Той притежава, т.нар. “high oxygen storage capacity”, необходим за работа при често сменящи се редукиционни и окислителни условия. Особената дефектна структура на CeO_2 и способността му за обмен на решетъчен кислород с кислород от газовата фаза се дължи на улеснения трансфер на електрони при превръщане на $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$, което го прави оксид с уникални каталитични свойства, включващи повишаване дисперсността на нанесения благороден метал и повишаване на каталитичната активност на граничните места метал-носител.

Известно е, че ароматните въглеводороди, които трудно се окисляват, са едни от най-нежеланите замърсители на околната среда и често се срещат в отпадните газове при редица производства в количества, непозволяващи промишленото им оползотворяване, основната част от представените изследвания са посветени на създаването на високоефективни катализатори за пълно каталитично окисление на въглеводороди и превръщането им от органични замърсители в безвредни продукти.

Повече от три десетилетия уникалните електронни свойства и каталитични способности на наноразмерните златните катализатори продължават да бъдат привлекателна изследователска област за каталитичната общност. Различни фактори, като природата на използвания оксиден носител, размера и формата на Au частици, вида на носителя и метода на приготвяне, играят решаваща роля за повлияването на каталитичната активност.

2. ХАБИЛИТАЦИОННА СПРАВКА ОТГОВАРЯЩА НА ЕКВИВАЛЕНТЕН БРОЙ СТАТИИ ЗА ХАБИЛИТАЦИОНЕН ТРУД, КОИТО СА РЕФЕРИРАНИ И ИНДЕКСИРАНИ В СВЕТОВНОИЗВЕСТНИ БАЗИ ДАННИ С НАУЧНА ИНФОРМАЦИЯ (WEB OF SCIENCE И SCOPUS) – ПОКАЗАТЕЛ В

Хабилитационната справка включва публикации В1 – В10. В тези статии се разглеждат на най-често използваните методи за синтез на нанесени златни катализатори и нанокomпозити, като се разглежда предимно ролята на метода на синтез на носителя, влиянието на природата и вида на носителя върху работата на катализаторите в няколко окислителни реакции за обезвреждане на ЛОС. Поведението на катализаторите е изследвано в реакцията на пълно окисление на: бензен, формалдехид, въглероден оксид и метанол, използвани като моделна реакция при изучаването на методите за намаляване на ЛОС. Разгледани са причините за различното каталитично поведение като е изяснена връзката между редуцируемост и каталитична активност. Коментирана е връзката между активността на материала при пълно окисление и характеристиките на повърхността на катализатора, определени от приложения метод на получаване и състава на смесените оксиди. Представени са кратки коментари по отношение на използваните физико-химични методи за охарактеризиране на изследваните проби – нискотемпературна газова адсорбция (ВЕТ), рентгенова дифракция (XRD), рентгенова

фотоелектронна спектроскопия (XPS), високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия в режими на светлополно и тъмнополно изображения (HRTEM/HAADF - high angle annular dark field), Раманова спектроскопия и температурно програмирана редукция с водород (TPR), електронен парамагнитен резонанс (EPR).

Основните научни приноси на изследователската работа в хабилитационния труд могат да бъдат обобщени тематично в следните направления:

- Разработване и изследване на наноразмерни златни катализатори на основата на CeO_2 модифициран с Co_3O_4 за пълно окисление на ЛОС [B5 - B10]
- Синтез и охарактеризиране на смесени оксидни композити на основата на Co_3O_4 , модифициран с различни количества CeO_2 за пълно окисление на ЛОС [B3, B4]
- Получаване и охарактеризиране на нов тип носители на наноразмерни златни катализатори за обезвреждане на ЛОС [B1, B2]
-

2.1. Разработване и изследване на наноразмерни златни катализатори на основата на CeO_2 модифициран с Co_3O_4 за пълно окисление на ЛОС.

Поради отличната си активност и селективност в редица химични процеси, разработването и изучаването на наноразмерните златни катализатори продължават да бъдат обект на интерес пред научната общност.

Положителната роля на нанасянето на злато върху носител с модифицирана кристална структура определи и насоката на проведените изследвания върху злато-съдържащи катализатори, нанесени на модифициран с йони на Fe, Mn, Co и Sn (10 т.% от съответния оксид) CeO_2 [B8]. В работата са представени резултатите от каталитичното поведение на образците, изследвани в реакцията на пълно окисление на бензен, породено от различията в структурата на носителите, предизвикани от методите на синтез и природата на допанта. Приложени са две техники на синтез на смесенооксидните носители – съутаяване на смес от нитратите на церия и дотирация елемент с калиев карбонат (CP) и маханохимично смесване (MM)) на цериев хидроксид с дотирация оксид. Златните наночастици са нанесени чрез утаяване върху добре изкристализирал цериев диоксид използвайки метода DP (deposition - precipitation). Данните от рентгеноструктурните и електронно-микроскопски изследвания на катализаторите показват незначителни разлики в размера на златните частици. С помощта на ТПР е регистрирана улеснена мобилност на кислорода при всички златни катализатори на модифициран CeO_2 . Въпреки това златния катализатор получен от Содотиран CeO_2 носител чрез механохимично смесване, показва много висока активност и стабилност в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ). Всички останали златни катализатори от модифициран CeO_2 демонстрират дори по-ниска активност от Au/ CeO_2 . В този случай е направено допускане, че решаваща роля има активацията на стабилната бензенова молекула, а не активният кислород, свързан с редуцируемостта на катализатора. За да се обясни високата каталитична активност на златния катализатор върху MM носителя (90% превръщане при 150°C и 100% конверсия при 220°C) е потърсена взаимовръзка между структурни особености, редуцируемост и каталитична активност на смесено-оксидните носители – CP или MM [B9]. Установено е, че освен нанодисперсното злато, за високата каталитична активност голямо значение има и природата на използвания оксиден носител.

С резултатите от подробните анализи с XRD, HRTEM/HAADF, XPS, Раманова спектроскопия и ТПР позволяват да се изясни причината за високата каталитична активност на златната проба свързана с наличието на две фази в механохимично синтезирания носител – фаза на повърхностно модифициране на CeO_2 и отделна фаза от силно реактивоспособен Co_3O_4 , който се редуцира при сравнително ниски температури (под $180\text{ }^\circ\text{C}$). Тази редукция е значително повлияна както от ефекта на златото, така и на граничната повърхност с модифицирания CeO_2 . При редукция на златния катализатор получен от Со-дотиран CeO_2 по метода на съутаяване, е установено, че редукционният преход за кобалтовата фаза се наблюдава при значително по-висока температура (над $250\text{ }^\circ\text{C}$) и води до обемна модификация на CeO_2 структура.

Детайлното изследване на сложните ТПР профили на изследваните катализатори потвърждава отделните редукционни процеси въз основа на сравняване на експериментално полученото количество консумиран водород и стехиометрично необходимото за редукцията на повърхностните цериевооксидни слоеве и преходите $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ [B10].

За да се изясни ролята на Со-допирания CeO_2 носител в реакцията на ПОБ и условията на предварителна обработка, са проведени *in situ* FT-IR изследвания. Резултатите потвърждават обемната модификация на CeO_2 структура на златния катализатор върху СР носител [B5]. Наличието на отделната кобалтово - оксидна фаза и по-малкото повърхностни карбонати при златните катализатори върху ММ носителя, улесняват редукцията на кобалтовия катион до метален кобалт при по-ниски температури, като се установява повишена мобилност на кислорода, т.е. повишено снабдяване с активен кислород както от модифицирания с Со - цериев диоксид, така и от Co_3O_4 .

Сравнението на двата метода на синтез на носителите показва, че механохимичното смесване е по-подходящия метод за синтез на носители при контролирани условия, тъй като води до получаване на материали с повишена концентрация на повърхностни структурни дефекти.

Рационалното проектиране на високоефективни катализатори е тясно свързано с използването на евтини материали като носители. Добрата корелационна зависимост между високата каталитична активност и редуцируемост на златния катализатор с Со-дотиран CeO_2 носител, получен по метода на механохимичното смесване, определи посоката на следващите изследвания свързани с влиянието на количеството на модифициращата добавка с по-ниско (5 т.%) оптимално (10 т.%) и с по-високо (15 т.%) съдържание на Co_3O_4 към активната CeO_2 фаза на златни катализатори, тествани в реакциите на пълно окисление на бензен, метанол и СО. Резултатите от високата каталитична активност, както в реакцията на ПОБ [B6], така и за окислението на СО и метанол [B7], показват, че оптималното съдържание на Co_3O_4 в изследваните системи е 10 тегл.%. Детайлното охарактеризиране с XRD, HRTEM/HAADF, XPS, Раманова спектроскопия и ТПР, позволи изясняване на ролята на количеството на модифициращата добавка и метода на получаване носителите. Установено е, че допирането с 10 тегл. % Co_3O_4 е благоприятно за по-високата дисперсия на златото. Положителният ефект на златото, в зависимост от различни фактори определящи размера на златните частици и характеристиките на носителя, получен чрез

механохимичното смесване се наблюдава при същия образец и в реакциите на окисление на СО и метанол. Пълното окисление на метанол и СО са използвани като моделна реакция за окисление на ЛОС, тъй като съдържанието им в отпадните газове от производството на формалин представлява реален екологичен проблем. Регистрираната 100% конверсия на СО (при 25°C) и метанол (при около 40° С) добре кореспондира и с редукционното поведение на този образец, поради съществуването на отделна кобалтово - оксидна фаза с повишени окислително-редукционни свойства, повлияни от силно диспергираните златни частици и модифицирания CeO₂. Доказано е, че пробата с този оптимален състав притежава най-голямо количество повърхностни Co³⁺, Ce³⁺ йони и адсорбирани кислородни форми. Влиянието на метода на получаване е обяснен в съответствие с механизма на Марс ван Кревелен на основата на разликите в повърхностната концентрация на метални частици и реактивоспособните кислородни атоми от повърхностните слоеве на носителя, които участват в окислителните реакции. Резултатите от направените изследвания разкриват потенциална приложимост на този катализатор за намаляване на ЛОС и СО.

2.2. Синтез и охарактеризиране на смесени оксидни композити на основата на Co₃O₄, модифициран с различни количества CeO₂ за пълно окисление на ЛОС

Въпреки че катализаторите на основата на благородни метали проявяват висока специфична активност при относително ниски температури, активността на кобалтовите катализатори често е много близка до тази на скъпите благородни метали.

В работа [B4] са представени резултатите за каталитичната активност на Co₃O₄ - CeO₂ смесени оксиди (20, 30 и 40 тегл.% цериев диоксид) тествани в ПОБ. Изследвано е влиянието на факторите време и начин на смесване на прекурсорите Ce(OH)₃ и Co(OH)₂.CoCO₃. Установено е, че в сравнение с чистия Co₃O₄ всички смесени оксиди са със значително по-висока каталитична активност (в диапазона 200-250°C). Катализаторите синтезирани чрез 5-минутно механично смесване, показват малко по-ниска активност в сравнение с най-добре представящия се във всички температурни диапазони образец, получен чрез 1-минутно смесване на прекурсорите. Съставът 70 тегл. % Co₃O₄ - 30 тегл. % CeO₂ е установен като оптимален. И двата катализатора с този най-добър състав достигат 100 % конверсия на бензен при 200°C поддържат стабилна активност при тази температура в продължение на 24 часа без образуване на междинни продукти от непълното окисление на бензен. Резултатите от проведените анализи ясно потвърждават стимулиращата роля на цериевия диоксид. Значително по-ниската каталитична активност регистрирана при образца със същия оптимален състав, но получен чрез ръчно смесване, доказва важната роля на механохимично иницираното взаимодействие, водещо до възникване на Co₃O₄ и CeO₂ повърхностни структури. Намерена е връзката между активността при пълно окисление на бензен и характеристиките на повърхността на катализатора, определени от приложния метод на получаване и състава на смесените оксиди.

Изучено е влиянието на количеството на CeO₂ в смесените Co₃O₄ - CeO₂ оксиди, които са синтезирани чрез 1-минутно механохимично смесване [B3]. Установена е висока каталитична активност и 100% конверсия на бензен при температури: 250 °C за пробите 60 т.% Co₃O₄ модифицирани с 40 т.% CeO₂ и 80 т.% Co₃O₄ модифицирани с 20 т.% CeO₂. Най-висока каталитична активност при 200°C е получена при катализатор 70 т.%

Co₃O₄ модифицирани с 30 т.% CeO₂. Резултатите от проведените анализи - ВЕТ, XPS, UV-Раманова спектроскопия и ТПР потвърждават, че високата каталитична активност се дължи на синергията между Co₃O₄ и CeO₂, която е описана чрез следния механизъм: реагентът причинява частично редуциране на Co³⁺ до Co²⁺ или дори до метален кобалт, последвано от повторно окисление, силно засилено от участието на съседен CeO₂ от решетката, което е придружено от създаване на кислородни ваканции на граничната повърхност на смесените оксиди, напр. повторно образуване на места за генериране на активирани кислородни ваканции. Установено е, че най-богат на повърхностни Co³⁺, Ce³⁺ йони и адсорбирани кислородни ваканции е образеца с оптимален състав 70 тегл. % Co₃O₄-30 тегл.% CeO₂, който показва и най-висока каталитична активност при сравнително ниска температура в реакцията на ПОБ.

2.3. Получаване и охарактеризиране на нов тип носители на наноразмерни златни катализатори за обезвреждане на ЛОС

За подобряване на каталитичната активност и съответно намаляване на цената на катализаторите използвани в реакции за пълното окисление на ЛОС, изследванията са насочени към оптимизиране на смесените Co₃O₄ - CeO₂ оксиди чрез добавяне на малки количества наноразмерно злато и допълнителна модификация на носителите с йони на активни метали. Известно е, че при катализатори на основата на Co₃O₄ присъствието на йони на алкални метали повишава повърхностната модификация на носителя. Несъмнено малко количество добавено фино диспергирано злато прави катализатора по-ефективен в окислителните реакции.

Статия [\[B2\]](#) представя изследване на влиянието на допълнителната модификацията с K₂CO₃ върху смесения оксид Co₃O₄ - CeO₂ (70 тегл. % Co₃O₄ - 30 тегл. % CeO) използван като носител за получаването на наноразмерни златни катализатори, изследвани в реакциите на пълно окисление на бензен. Носителят е модифициран по метода на мокро импрегниране с 3 тегл.% K₂CO₃. Наблюдавана е 100% конверсия на бензен при 180°C, която е установена за златния катализатор получен от Co₃O₄ - CeO₂ оксид без допълнителна модификация. По-високата каталитична активност на този образец е свързана с благоприятната роля на тясното взаимодействие между фазите на Co₃O₄ и CeO₂, в резултат от приложението на метода на механохимично смесване, за които е споменато по-горе. Доминиращата положителна роля на златото се запазва при K-съдържащия катализатор, чиято каталитична активност е малко по-ниска. Резултатите от проведените анализи - рентгенова дифракция (XRD) и температурно програмирана редукция (TPR), потвърждават отрицателното влияние на дотирането с калий, свързано с по-трудната редуцируемост на образците и по-лошите им текстурни свойства, породени от намаляване на обема на порите и затрудняване на достъпа на относително големите бензенови молекули до активните места на катализатора. Обратна тенденция в каталитичното поведение на изследваните системи е наблюдавана в реакцията на пълно окисление на формалдехид [\[B1\]](#). Но въпреки това, очакваното значително подобрение в каталитичната активност на златния катализатор върху смесения кобалт-цериев оксид, модифициран с калий, не е постигнато.

С цел повишаване на каталитичната активност чрез увеличаване на повърхностното хидроксилно покритие, към Co-Ce смесеният оксид с избрано съотношение е добавен γ -Al₂O₃ съдържащ γ -AlO(OH) – бемит (Al₂O₃-b, 50 тегл.%). Синтезът е осъществен по установената механохимична процедура на смесване. Нанесеното върху този носител

злато, показва най-висока окислителна активност към НСНО. Въпреки това, в диапазона около стайна температура, превръщането на НСНО до CO_2 и H_2O не е достигнато. Резултатите от 95% конверсия на НСНО до CO_2 и H_2O при стайна температура и 100% превръщане при 40 °С разкриват важната роля на златото, нанесено както върху силно хидроксилиран Al_2O_3 -b, така и върху повърхността на дефектен Co-Se смесен оксид.

Направената справка насочва работата ни в посока към бъдеща оптимизация на състава на носителя. Изследователските усилия ще бъдат насочени към разработването на ефективен златен катализатор за намаляване на емисиите на НСНО при стайна температура с подобрена ефективност на разходите чрез допълнително намаляване на количеството на кобалтови и цериеви оксиди в състава, както и в получаването на каталитични материали за изместване на благородния елемент с икономически по-изгоден метал.

3. АВТОРСКА СПРАВКА НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ В ИЗДАНИЯ, КОИТО СА РЕФЕРИРАНИ И ИНДЕКСИРАНИ В (WEB OF SCIENCE И SCOPUS), ИЗВЪН ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД – ПОКАЗАТЕЛ Г

Основните научни приноси на изследователската работа извън хабилитационния труд могат да бъдат обобщени тематично в следните направления:

- Оценка на каталитичната активност на моно и биметални катализатори за циклизация на алкохоли [Г15] и окисление на пропен и бензен [Г1,Г3,Г7,Г8, Г10,Г12,Г14]
- Катализатори за селективно окисление на СО в излишък от водород. [Г2,Г4,Г5,Г6, Г9,Г13] и редукция на NO с СО [Г11]

3.1. Оценка на каталитичната активност на моно и биметални катализатори за окисление на пропен и бензен и циклизация на алкохоли.

Понижаване на температурата за 100% конверсия на въглеводороди до CO_2 и вода, което би намалило разходите за пречистване на въздух от органични замърсители, е постигнато при използването на биметални Pd-Au катализатори.

Изучено е влиянието на метода на получаване (импрегниране и механохимично смесване) на модифицирани с желязо CeO_2 носители за моно-(Au, Pd) и биметални Au-Pd катализатори, изследвани в реакцията на пълно окисление на бензен [Г12]. Най-висока каталитична активност при 200°C и установена положителна роля на отлагането на Pd върху предварително нанесено злато на модифицирания носител, се наблюдава при биметален катализатор с Fe_2O_3 - CeO_2 носител, получен посредством импрегниране.

Известно е, че използването на различни допанти и различни методи на синтез на цериево-оксидни материали като носители на златни катализатори може силно да повлияе тяхното каталитично действие.

Като се има предвид широкото разпространение на итрия и специалният интерес към Y-допираните цериево-оксидни системи, в работа [Г10] са представени резултатите от изследване върху поведението на златни катализатори с Y_2O_3 -модифицирани цериеви

носители (1.0, 2.5, 5.0 и 7.5 тегл.% Y_2O_3), които са получени чрез съутаяване (CP) или импрегниране (IM). Катализаторите са тествани в реакцията на пълно окисление на бензен при различни условия на обработка преди стартиране на каталитичния процес. За всички Y -съдържащи катализатори е установена положителната роля на предварителната обработка в среда от въздух при 350 °C в сравнение реализираната такава в среда от въздух, но при 200 °C. Обяснение за активността е намерено в почистването на повърхностните активни центрове от карбонати при по-високата температура. 100% конверсия на бензен се наблюдава само при златния катализатор върху импрегниран цериево-оксиден носител модифициран с 1% Y_2O_3 и на чист SeO_2 . При всички останали случаи, 100% активност не е постигната дори при 300 °C. Проведните физико-химични анализи (XRD, TGA, XPS and TPR) потвърждават, че оптималното количество на допанта е от 1 тегл.% Y_2O_3 .

Като се имат предвид гореспоменатите резултати към биметалната система Au-Pd, която е привлекателен каталитичен материал за окислителни реакции, се направи сравнително изследване на каталитичната активност на монометални (Au, Pd) и биметални Pd-Au частици, нанесени на Y -дотирани цериевооксидни носители, в моделните реакции на пълно окисление на пропен за пречистване на въздух от алифатни въглеводороди [Г8], и пълното окисление на бензен за пречистване на ароматни замърсители [Г7]. Y -модифицираните цериевооксидни носители (1 тегл.% Y_2O_3) са синтезирани чрез импрегниране или съутаяване. Най-висока конверсия на пропен е установена в присъствие на биметалните Pd-Au на катализатори с импрегнирания носител при температура 180 °C. Подобна тенденция в каталитично поведение на същите проби се наблюдава в реакцията на пълно окисление на бензен. Отново най-добра каталитична активност притежават биметалните катализатори, но при по-ниска температура. 100% конверсия на бензен е установена при температура 150°C на биметалния катализатор получен от импрегниран смесенооксиден носител и стабилност за период от повече от 70 часа, което е доста обещаващо поведение в случай на практическо приложение. Проведените анализи с помощта на рентгенова дифракция, температурно-програмирана редукция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия потвърждават, че каталитичната активност в изследваните системи не зависи съществено от наличието на Y -допант и от използваните методи на синтез на смесенооксидния носител в реакцията на окисление на пропен. Обаче, това твърдение не е потвърдено при реакцията на окисление на цикличната бензенова молекула, където е установено, че методът на получаване на носителя оказва изключително влияние върху активността на катализатора.

С цел получаване на подходящи и икономически изгодни носители за монометални и биметални катализатори за обезвреждане на ЛОС, изследванията са насочени към синтез на носител с подходящ състав, който да стабилизира малките Au, Pd или Pd-Au наночастици от едната страна, а от друга да създаде оптимална контактна повърхност между тях и носителя. Като се вземе предвид икономическата ефективност на алуминиевия оксид и благоприятната роля на SeO_2 при окислението на ЛОС, посредством импрегниране или механично смесване е синтезиран Y -дотирани SeO_2 (30 тегл.% SeO_2 и 1 тегл.% Y_2O_3) нанесен върху Al_2O_3 носител за моно- и биметални катализатори. От всички изследвани проби, 100% конверсия на бензен при 180 °C е регистрирана при паладиевите катализатори. Най-добрата каталитична активност се

обяснява с влиянието както на Pd, разположен върху цериевооксидната фаза, така и от диспергирания Pd върху алуминиевия оксид. Установено е, че отлагането на Pd върху предварително приготвените образци Au/CeAl (2 тегл.% Au, 30 тегл.% CeO₂ и 68 тегл.% Al₂O₃) и Au/YCeAl (2 тегл.% Au, 30 тегл.% CeO₂, 67 тегл.% Al₂O₃ и 1 тегл.% Y₂O₃) ограничава контакта на Pd с цериевия диоксид, тъй като тези места вече са заети от златните частици. Данните от проведените EPR и XPS анализи обясняват високата каталитична активност на пробата с наличието на адсорбирани супероксо форми O²⁻ близо до Ce⁴⁺ йони и по-високата повърхностна концентрация на Pd и Ce³⁺ получена при редокс преноса Pd⁰ ↔ PdO. Доказано е още, че получаването на смесени оксиди CeO₂ - Al₂O₃ посредством импрегниране води до почти двойно понижаване на специфичната повърхност поради дълбокото проникване на Ce³⁺ йони в порите на алуминиевия оксид.

Сравнително изследване за влиянието на природата на носителите върху активността на Pd катализатори в реакцията на ПОБ е представено в работа [Г1]. За носители са избрани съответно: синтезиран CeO₂, търговски γAl₂O₃ и получени по механохимичен път CeO₂-Al₂O₃ и Y-модифициран CeO₂ (30 тегл.% CeO₂ и 1 тегл.% Y₂O₃) нанесен на Al₂O₃. При сравняване на каталитичните активности е установено, че независимо от сравнително висока активност на Pd/Al₂O₃ катализатора (86% при 100 °C), 100% конверсия не е постигната дори при 300 °C. Най-висока активност в ПОБ при температура 175 °C е постигната отново при катализатора Pd/Y-CeO₂-Al₂O₃. За Pd/CeO₂-Al₂O₃ катализатор е установена също висока активност от 96 % при 175 °C, но 100% превръщане на бензен до CO₂ и H₂O е постигнато едва при 300°C. Данните от направените XPS и EPR анализи потвърждават благоприятната роля на дотирането с Y₂O₃ за подобряване на кислородната мобилност от решетката на цериевия диоксид. В EPR спектъра на паладиевия катализатор получен от итриевия носител след каталитичен тест е установена линия с g-стойност 1,964, която съответства на Ce³⁺ йоните свързани с активирането на кислорода. Резултатите от проведените изследвания сочат, че получените тези каталитични материали имат потенциала да отговарят на строгите разпоредби за емисии по икономичен и ефективен начин.

Промотиращият ефект на паладия е установен и при циклизацията (директната дехидратация) на 1,4-бутандиол (1,4-BD) в 2,3-дихидрофуран (2,3-DHF). Този процес е етап от производството на антитуморен препарат за латвийската фармацевтична промишленост [Г15]. Като обекти на изследване са избрани Co-SiO₂ (Co₃O₄ 40 тегл.%) и Co/Pd-SiO₂ катализатори (0,09; 0,46; 0,90 и 1,90 тегл.% Pd) Катализаторите са синтезирани по механохимичен метод. Най-висока активност и селективност в процеса на циклизация е регистрирана при катализаторите с 0,46 и 0,90% Pd. Установено е, че добавката на паладий към Co-катализатори води до съществено понижение на температурата за редукция на кобалтовата фаза в границите от 165–185 °C до 240–260 °C и до получаване на оптимален добив от 2,3-DHF. Тези катализатори са значително по-подходящи за синтеза на 2,3-DHF, както по отношение на добива, така и по отношение на специфичната активност в сравнение с непромотирания катализатор. Добивът на 2,3-DHF в присъствието на тези Pd-промотирани катализатори нараства от 28 до 72 %, а специфичната активност - от 1,8 до около 7- 8,6 g . g_{cat}⁻¹ . h⁻¹. В съответствие с резултатите от TPR анализа и данните от XPS предварително редуцираните при 260°C катализатори, съдържащи 0,09 и 0,90% Pd, показват, че паладият повишава редуцируемостта на Co-оксиди и степента на редукция се увеличава

с участието на Pd. Въз основа на проведеното изследване се направи общото заключение, че при реакцията на циклизиране на 1,4-BD, промотирането с 0,46–0,90% паладий може да подобри етапа на дехидрогениране и да увеличи добива на 2,3-DHF.

3.2. Катализатори за селективно окисление на CO в излишък от водород и редукция на NO с CO

Изгарянето на изчерпаеми и замърсяващи изкопаеми горива все още е източник за производството на 85% от цялата енергия. В резултат на това в науката продължава търсенето на алтернативни и по-екологични източници на енергия. Използването на водорода като гориво е една от възможностите не само за развитието на енергийните технологии, но и за понижаване на вредните емисии. Доказано е, че водородната горивна клетка с протон-обменна мембрана (ПОМГК, PEMFCs) е перспективен заместител на традиционните електрогенератори поради по-високата си ефективност, липса на емисия на вредни вещества и работа при ниска температура. Водородът, който се използва като гориво в този тип клетки се получава чрез паров риформинг на въглеродороди, последван от конверсия на CO с водна пара, което води до богата на H₂ смес, известна като преработен газ, който съдържа около 1% vol (10 000 ppm) въглероден окис (CO). Реакцията на селективно окисление на CO в богати на H₂ смеси (СелОкс) се счита за многообещаващ процес за пречистване на H₂, намаляващ CO за стойности под 50 ppm, което е за предпочитане за работни условия на PEMFCs.

Известно е, че съществува връзка между активността на окисление на CO и доставката на кислород в решетката от цериевия диоксид. Модифицирането му с подходящи допанти на редкоземни метали може да увеличи създаването на кислородни ваканции, осигуряващи по-голям брой повърхностни места за отлагане на злато, както и подобряване на редокс свойствата на носителя.

В работа [Г14] е представено изследване за ролята на Pr като модифицираща добавка на CeO₂ в златни катализатори за селективно окисление на CO в излишък на водород. Установено е, че влиянието на количеството допант (5 или 10 т.%) и метода на получаване на носителите (IM импрегниране или ME микроемулсионен синтез) са ключов фактор за дисперсността на нанесеното злато. По-малките златни частици в IM образците и улесненото участие на повърхностен кислород от решетката на цериевия диоксид са предпоставка за по-високата им каталитична активност в сравнение със златните катализатори на ME-носителите. Въпреки това златните катализатори на всички Pr-дотирани носители остават по-ниско активни в сравнение с Au/CeO₂. Обяснението е свързано с улеснената редуцируемост на Pr⁴⁺ йони в сравнение с Ce⁴⁺, но и със затрудненото реокисление на Pr³⁺ йони. При модификация на цериево-оксидната повърхност с Pr-допант, реокислението на повърхностните кислородни ваканции се затруднява поради повърхностното му сегрегиране и затруднява каталитичната активност.

Много по-висока конверсия на CO се наблюдава при златни катализатори получени от итриево-модифицирани цериевооксидни носители синтезирани чрез методите на импрегниране (IM) и съутаяване (CP) съдържащи 1; 2,5;5 и 7,5 тегл. % Y₂O₃ [Г9]. При работната температура на горивните клетки (80–120°C) селективността на модифицираните с Y златни катализатори е по-голяма от тази на Au/CeO₂. Въпреки това, при тези температури всички изследвани катализатори показват доста сходна

активност и селективност в реакцията на селективно окисление на CO в излишък на водород. Това се обяснява с приликата в сравнително малкия среден размер на златните частици (оценен от HRTEM в диапазона 2.1–3.5 nm) и редуцируемостта на повърхностните цериевооксини слоеве. Изказано е предположение, че значително по-високата активност на златните катализатори върху IM носители е свързана с приноса на повърхностните Au/Y₂O₃ наноструктури, които се образуват при използването на този метод на получаване. Тези каталитични резултати показват влиянието на размера на златните частици, като причина за активирането на CO молекулата и наличието на активен кислород, който се доставя, повлиян от наличието на Y³⁺ йони. Относително по-ниска активност се наблюдава при катализаторите с най-високо (7,5 тегловни % Y₂O₃, т.е. 11 ат.% Y) количество допант, което се обяснява с пренареждането на повърхностните кислородни ваканции около сегрегирания Y³⁺, възпрепятстващо снабдяването с кислород. Данните от Рамановото спектроскопско изследване показват, че увеличаване на количеството на Y-допант в CP носителите, води до формирането на по-висока степен на обемни дефекти, O-ваканции и междинни частици в образците. Въпреки че при идеални условия в реакцията на селективно окисление не се наблюдава съществена зависимост от метода на синтез и поведението на катализаторите получени от модифицираните носители, при добавяне на CO₂ и вода към подавания газов поток, се откриват съществени разлики. Установено е, че методът на импрегниране на носителите е по-подходящ от метода на съутаяване. По-добрата устойчивост на деактивирането на CO₂ се обяснява с понижаването на базичността на повърхността на цериевия диоксид, поради наноразмерния Y₂O₃, покриващ цериевите зърна. Установено е, че повърхностната модификация на цериевия диоксид и мобилността на повърхностния кислород играят ключова роля в PROX.

В работа [Г5] е изяснена връзката между химичния състав, каталитичната активност и стабилност на нова серия златни катализатори за селективно окисление на CO върху носителите CeO₂/Al₂O₃ (20 тегл.% CeO₂) и модифицирани с 1 тегл.% Y₂O₃, CeO₂/Al₂O₃. Носителите са синтезирани чрез импрегниране. Количеството на CeO₂ е съответно 10, 20 или 30 тегл.%. Най-висока PROX активност е установена за златен цериево-алуминиев катализатор с най-ниско количество (10 тегл.%) цериев диоксид. Най-благоприятният ефект от добавянето на малкото количество Y₂O₃ се наблюдава върху работата на златния катализатор, съдържащ 1 тегл. % Y₂O₃, 20 тегл. % CeO₂ и 76 тегл.% Al₂O₃ (Au20CeAl), подобно на златния катализатор, съдържащ 1 тегл. % Y₂O₃, 10 тегл. % CeO₂ и 86% Al₂O₃. Данните за селективност са сходни за всички проби (25–40%). Каталитичното поведение на изследваните проби в присъствието на CO₂ и вода свидетелства за обещаващата активност и стабилност за катализатора AuY20CeAl. Регистрирана е разлика (10%) в конверсията на CO и степента на селективност при 100°C в сравнение със златния катализатор на чист цериев диоксид. Определен е състава на AuY20CeAl (предимно алуминиев оксид - 76%) като подходящ за практическо приложение.

Несъществени различия са установени при златни катализатори на смесени оксидни носители със същото количество и състав, но синтезирани чрез механично смесване [Г2]. Установено е, че най-висока конверсия на CO при 80 °C, се наблюдава върху златния катализатор на CeO₂/Al₂O₃ носител с 20 тегл.% цериев диоксид. Обяснението на по-ниската активност на златен катализатор върху Y-дотиран CeO₂/Al₂O₃ носител със същото количество цериев диоксид е свързано с дисперсията на златото като ключов

фактор за окислението на CO. Положителната роля на итрия установена по време на продължителна работа на Au₂₀CeAlMM и AuY₂₀CeAlMM катализатори в реакцията на окисление на CO в поток на CO₂ и водна пара. По-добрата стабилност на пробата AuY₂₀CeMM е в съответствие с по-ниската основност на повърхността, причинена от Y-допирането, потвърдено от CO₂-TPD експерименти.

Изучено е и влиянието на двата метода на синтез на носителите върху структурните и каталитични свойства на катализатори в реакцията на селективно окисление на въглероден оксид в излишък на водород. [Г4, Г6]. Златните катализатори върху CeO₂/Al₂O₃ (Au₂₀CeAlMM) и Y-дотирани CeO₂/Al₂O₃ носители (20 тегл.% CeO₂ и 1 тегл.% Y₂O₃) (AuY₂₀CeAlMM), приготвени чрез механично смесване, показват по-добра активност в сравнение към съответните проби, с носители, получени чрез импрегниране (състав на газовата смес 60% H₂ + 1% CO + 1% O₂). Обяснението е потърсено във влиянието на метода на синтез върху каталитичните и структурните свойства на носителите. Резултатите от BET и XRD разкриват влиянието на метода на синтез върху текстурните и структурни характеристики на цериево/алуминиевите оксидни носители. По-малките частици цериев диоксид, получени чрез механохимично смесване, навлизат в порите на диалуминиевия триоксид, което води до леко намаляване на активната повърхност на катализатора. Различна текстура се наблюдава в импрегнираните проби, където средния размер на частиците на цериев диоксид е по-голям от средния диаметър на порите на двуалуминиев оксид. Те частично блокират порите на Al₂O₃, в резултат на което техния обем и специфична повърхност намаляват, достъпа на реагентите се възпрепятства, и каталитичната активност на златните IM катализатори значително отслабва за разлика от активността на MM образците. Обяснение за по-доброто PROX поведение на Au₂₀CeAlMM и AuY₂₀CeAlMM в сравнение със съответните IM катализатори е намерено в ключовата роля на граничната повърхност между златото, което участва в активирането на молекулата CO и цериевия диоксид, доставящ активния кислород. Продължителен тест за стабилност в присъствието на CO₂ и вода разкри полезната роля на дотирането с Y за стабилността на катализаторите.

Известно е, че наноразмерни златни катализатори върху модифицирани цериево-оксидни носители, показват висока каталитична активност както за окисление на въглеводороди и въглероден оксид, така и за неутрализиране на смеси от азотни оксиди. Редукцията на NO с CO върху повърхността на оксидни катализатори е окислително-редукционен процес, който проявява силна чувствителност към състоянието на повърхността на катализатора.

В работа [Г14] е разгледано влиянието на метода на синтез на носителите върху активността и селективността на златни катализатори, нанесени на желязо модифициран CeO₂ носител при редукцията на NO с CO в присъствието на водород и вода. Установено е, че в зависимост от метода на синтез на модифицираните носители се наблюдават и промени в структурата им. Данните от Мьосбауеровата спектроскопия върху златните катализатори и съответните цериево оксидни носители дотирани с Fe₂O₃ показват, че при използването на носител синтезиран чрез съутаяване съществува само Fe-модифицирана цериева фаза, за разлика от механохимично синтезирания носител, където се наблюдава и втора хематитна фаза. Съществуващата отделна FeOx-фаза може да участва в окислително-редукционен процес при относително ниски

температури и може да бъде перспективна за подобряване на каталитичните свойства на механохимично получените златни катализатори.

На основата на сравнителен анализ за количеството на консумирания водород, кинетичните параметри на редукция и резултатите от Мьосбауеровата спектроскопия на златните катализатори и съответните цериево оксидни носители дотирани с Fe_2O_3 , е изяснено влиянието на методите на синтез (импрегниране или механохимично смесване) и количеството на Fe_2O_3 (5, 10 и 20 т.%) при конверсията на NO [Г11]. Висока каталитична активност и стабилност е наблюдавана при златен катализатор върху желязо модифициран цериев оксид, съдържащ 5 тегл.% Fe_2O_3 и получен по IM метод. Установено е, че наличието на много малки златни частици не е от решаващо значение за високата каталитична активност. Конверсията на NO в присъствие на златните катализатори на Fe-модифицираните носители е по-висока, в сравнение с тази на Au/CeO_2 , но селективността е по-ниска – по-високо е количеството N_2O , образувано до 250°C . От проведените изследвания може да се обобщи, че активността зависи от редуцируемостта по отношение на повърхностните кислородни ваканции, които играят роля за дисоциацията на NO , а селективността до N_2 се определя от природата на модифициращата добавка.

4. ОБОБЩЕНИ ПРИНОСИ

- Основният принос на изследванията е разработването на нови наноразмерни каталитични материали за обезвреждане на ЛОС, с по-висока каталитична активност при ниски температури, с по-дълъг период на работа и добра икономическа е .
- Разработеният метод на механохимичното смесване е по-подходящата техника за синтез на носители при контролирани условия, тъй като води до получаване на каталитични материали с повишена концентрация на повърхностни структурни дефекти. Освен това приложението ми е свързано със съществено намалява на разхода на енергия при получаването на каталитични материали, което прави процеса на синтез икономически много по- изгоден .
- Изяснена е ролята на процедурата за модификация и спецификата на носител за получаване на монометални и биметални катализатори за окисление на ЛОС .
- Установено е оптималното съотношение за модификация с различни метални оксиди (Co_2O_3 , Fe_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2) в монометални и биметални каталитични системи, за да се получат катализатори с висока каталитична активност в реакциите на пълно окисление на бензен, пропен, метанол, CO , формалин, селективно окисление на CO в излишък на водород, редукция на NO с CO и циклизация на 1,4 - бутандиол.
- Направена е много подробна физикохимична характеристика на получените каталитични материали, благодарение на приложеното разнообразие от методи за охарактеризиране на пробите. Това позволи успешно да бъдат определени оптималните условия на работа.
- Определени са катализатори, които осъществяват положителна роля в моделни окислителни реакции за обезвреждане на ЛОС. Изучено е влиянието на условията на

термохимичната обработка върху поведението на различните катализатори в реакцията на окисление на бензен .

- Избрана е подходяща температура за предварителна обработка каталитичните свойства на модифицираните с метални оксиди катализатори за окисление на бензен .

- Изяснено е влиянието на носителя върху каталитична активност на изследваните катализатори. Това има съществено значение за приложението им в различни окислителни реакции .

5. НАСОКИ ЗА БЪДЕЩА НАУЧНО-ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКА РАБОТА

Перспективи за научни изследвания през следващите 3 години

- Разработване на нови методи за синтез на катализатори с подходящ състав и свойства.
- Разработването на ефективен злато-съдържащ катализатор за намаляване на емисиите на НСНО при стайна температура с подобрена ефективност на разходите чрез допълнително намаляване на количеството на кобалтови и цериеви оксиди в състава.
- Прилагане на нови допълнителни анализи върху новополучените материали като ТПР анализ с СО, температурно програмирано окисление, температурно програмирана десорбция.
- Търсене на методи за модификация на повърхността на носители, които да придадат подходящи свойства на техните повърхности за обезвреждане на определен замърсител в зависимост от неговите химични свойства.
- Продължаване на изследванията както в други моделни реакции за окисление на ЛОС, така и в областта на селективното окисление на СО в излишък на водород и редукцията на на NO с СО.
- Търсене на възможности за кандидатстване по национални и международни програми за финансиране на научните изследвания.

6. ПУБЛИКАЦИИ

6.1 Списък на научните публикации, участващи в конкурса като еквивалентен брой статии за хабилитационен труд, които не повтарят представените по други конкурси за заемане на академични длъжности и придобиване на научни степени

„В“ - Научни публикации включени в хабилитационната справка

[B1] L. Ilieva, D. Dimitrov, E. Kolentsova, A.M. Venezia, D. Karashanova, G. Avdeev, **P. Petrova**, R.State, T. Tabakova „Gold-Based Catalysts for Complete Formaldehyde Oxidation: Insights into the Role of Support Composition“ *Catalysts* 12, 7 (2022) 705 **Q2**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100332402&tip=sid&clean=0>

[B2] L. Ilieva, **P. Petrova**, M. Anchina, T. Tabakova „Complete benzene oxidation over gold catalysts on mechanochemically prepared Co_3O_4 - CeO_2 supports“ *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 57, 5 (2022) 901 – 909 **Q3**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100239852&tip=sid&clean=0>

[B3] L. Ilieva, **P. Petrova**, A.M. Venezia, E.M. Anghel, R. State, R., G. Avdeev, T. Tabakova „Mechanochemically prepared Co_3O_4 - CeO_2 catalysts for complete benzene oxidation“ *Catalysts* 11, 11 (2021) 1316 **Q2**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100332402&tip=sid&clean=0>

[B4] **P. Ts. Petrova**, T. T. Tabakova, T. M. Petrova, G. V. Avdeev, L. I. Ilieva „Complete benzene oxidation over Co_3O_4 - CeO_2 composites prepared by mechanical mixing“ *Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety* 15 (2021)

[ЛИНК](#)

[B5] **P. Petrova**, M. Milanova, T. Tabakova, L. Ilieva „Nanosized gold catalysts on cobalt-modified ceria supports for complete benzene oxidation: effect of support preparation and pretreatment conditions“ *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 5, 51 (2016) 500 – 507 **Q3**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100239852&tip=sid&clean=0>

[B6] **P. Petrova**, T. Tabakova, G. Munteanu, R. Zanella, M. Tsvetkov, L. Ilieva „Gold catalysts on Co-doped ceria for complete benzene oxidation: Relationship between reducibility and catalytic activity“ *Catalysis Communications* 36 (2013) 84 – 88 **Q2**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=22746&tip=sid&clean=0>

[B7] T. Tabakova, D. Dimitrov, M. Manzoli, F. Vindigni, **P. Petrova**, L. Ilieva, R. Zanella, K. Ivanov „Impact of metal doping on the activity of Au/CeO_2 catalysts for catalytic abatement of VOCs and CO in waste gases“ *Catalysis Communications* 35 (2013) 51–58 **Q2**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=22746&tip=sid&clean=0>

[B8] L. Ilieva, **P. Petrova**, T. Tabakova, R. Zanella, Z. Kaszukur „Gold catalysts on ceria doped with MeO_x (Me - 5 Fe, Mn, Co and Sn) for complete benzene oxidation: effect of composition and structure of the mixed supports“ *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 105, 1 (2012) 23 – 37 **Q3**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19500157076&tip=sid&clean=0>

[B9] L. Ilieva, **P. Petrova**, T. Tabakova, R. Zanella, M.V. Abrashev, J.W. Sobczak, W. Lisowski, D. Andreeva „Relationship between structural properties and activity in complete benzene oxidation over Au/CeO₂-CoOx catalysts“ *Catalysis Today* 187, 1 (2012) 30 – 38 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16377&tip=sid&clean=0>

[B10] L. Ilieva, G. Munteanu, **P. Petrova**, T. Tabakova, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Krawczyk, M.V. Abrashev, D. Andreeva “Reduction behavior of nanosized gold catalysts supported on ceria doped with CoOx” *Nanoscience and Nanotechnology*, (Eds. E. Balabanova, I. Dragieva) 11 (2011) 59 – 63

[ЛИНК](#)

6. 2. Списък и копия от публикациите, участващи в конкурса по група от показатели Г, които не повтарят представените по други конкурси за заемане на академични длъжности и придобиване на научни степени

„Г“ – Научни публикации извън хабилитационната справка

[Г1] T. Tabakova, **P. Petrova**, Y Karakirova, A.M.Venezia, L.F. Liotta, L. Ilieva „Catalytic complete oxidation of benzene over Pd catalysts: Support effect“ *Proceedings of the 7th World Congress on New Technologies (NewTech'21)*, Avestia, International ASET Inc., (2021)

[ЛИНК](#)

[Г2] L. Ilieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, I. Ivanov, Z. Kaszcur, L.F. Liotta, A.M. Venezia, T. Tabakova „Impact of ceria loading on the preferential CO oxidation over gold catalysts on CeO₂/Al₂O₃ and Y-doped CeO₂/Al₂O₃ supports prepared by mechanical mixing“ *Catalysis Today* 357 (2020) 547 – 555 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16377&tip=sid&clean=0>

[Г3] T. Tabakova, L. Ilieva, **P. Petrova**, A.M. Venezia, Y. Karakirova, L.F. Liotta, G. Avdeev „Complete Benzene Oxidation over Mono and Bimetallic Pd—Au Catalysts on Alumina-Supported Y-Doped Ceria“ *Applied Sciences* 10, 3 (2020) 1088 **Q2**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100829268&tip=sid&clean=0>

[Г4] L. Ilieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, Z. Kaszcur, L.F. Liotta, A. M. Venezia, T. Tabakova „Pure hydrogen production via PROX over gold catalysts on alumina supported Y-doped ceria: Effect of support preparation“ *Proceedings of the 5th World Congress on New Technologies, NEWTECH 2019*; Lisbon; Portugal, Art. No ICNFA 111, Avestia Publishing, (2019)

[ЛИНК](#)

[Г5] L. Ilieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszcur, G. Munteanu, I. Yordanova, L.F. Liotta, A.M. Venezia, T. Tabakova „Alumina supported Au/Y-doped ceria catalysts for pure hydrogen production via PROX“ *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 1 (2019) 233 – 245 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=26991&tip=sid&clean=0>

[Г6] L. Ilieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, Z. Kaszcur, L.F. Liotta, A. M., Venezia, A. M., T. Tabakova „Effect of preparation method on the performance for PROX of gold catalysts on alumina supported Y-doped ceria“ *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*, 7, Avestia Publishing, (2019)

[ЛИНК](#)

[Г7] L. Ilieva, A.M. Venezia, **P. Petrova**, G. Pantaleo, L.F. Liotta, R. Zanella, Z. Kaszcur, T. Tabakova „Effect of Y modified ceria support in mono and bimetallic Pd–Au catalysts for complete benzene oxidation“ *Catalysts* 8, 7 (2018) 283 **Q2**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100332402&tip=sid&clean=0>

[Г8] **P.Ts. Petrova**, G. Pantaleo, A.M. Venezia, L.F. Liotta, Z. Kaszcur, T.T. Tabakova, L.I. Ilieva „Y-doped ceria-supported gold and palladium mono- and bimetallic catalysts for complete propene oxidation“ *Bulgarian Chemical Communications* 50 (2018) 9 – 16 **Q4**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19700175454&tip=sid&clean=0>

[Г9] L. Ilieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, L.F. Liotta, V. Georgiev, S. Boghosian, Z. Kaszcur, J. W. Sobczak, W. Lisowski, A.M. Venezia, T. Tabakova „Gold catalysts supported on Y-modified ceria for CO-free hydrogen production via PROX“ *Applied Catalysis B: Environmental* 188 (2016) 154 – 168 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16343&tip=sid&clean=0>

[Г10] L. Ilieva, **P. Petrova**, L.F. Liotta, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszcur, G. Munteanu, T. Tabakova “Gold catalysts on Y-doped ceria supports for complete benzene oxidation“ *Catalysts* 6, 7 (2016) 99 **Q2**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100332402&tip=sid&clean=0>

[Г11] L. Ilieva, G. Pantaleo, N. Velinov, T. Tabakova, **P. Petrova**, I. Ivanov, G. Avdeev, D. Paneva, A.M. Venezia „NO reduction by CO over gold catalysts supported on Fe-loaded ceria“ *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175 (2015) 176 – 184 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16343&tip=sid&clean=0>

[Г12] Т. Tabakova, L. Ilieva, **P. Petrova**, A.M. Venezia, G. Avdeev, R. Zanella, Y. Karakirova, „Complete benzene oxidation over mono and bimetallic Au–Pd catalysts supported on Fe-modified ceria“ *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 133 –141 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16398&tip=sid&clean=0>

[Г13] L. Ilieva, **P. Petrova**, Т. Tabakova, G. Pantaleo, V. Montes, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszkur, M. Boutonnet, A.M. Venezia „Pure hydrogen production via PROX over gold catalysts supported on Pr-modified ceria“ *Fuel* 134 (2014) 628 – 635 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16313&tip=sid&clean=0>

[Г14] L.Ilieva, G. Munteanu, **P. Petrova**, Т. Tabakova, N. Velinov, I. Mitov „Effect of preparation method on the reduction behaviour of gold catalysts supported on ceria doped with FeOx: assignment and kinetic parameters of the individual reduction processes“ *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 105, 1 (2012) 39 – 52 **Q3**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19500157076&tip=sid&clean=0>

[Г15] V. Stonkus, K. Edolfa, L. Leite, J.W. Sobczak, L. Plyasova, **P.Petrova** „Palladium-promoted Co–SiO₂ catalysts for 1,4-butanediol cyclization“ *Applied Catalysis A: General* 1–2, 362 (2009) 147 – 154 **Q1**

[ЛИНК](#)

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=16342&tip=sid&clean=0>